

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК 669-1

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке
_____ Кружаев В.В.
«___» _____ 2013

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.1.2.2.3 Плана реализации мероприятий Программы развития
УрФУ на 2013 год

ПО ТЕМЕ:

Механизмы выделения топологически плотно упакованных фаз в аустенитных сплавах
системы Fe-Cr-Ni-Mo

(Заключительный)

Договор возмездного оказания услуг (выполнения работ, на создание произведения)
№1.2.2.3/43

Зав.кафедрой

(подпись, дата)

А.А. Попов

Научный руководитель

(подпись, дата)

А.А. Попов

Исполнитель

(подпись, дата)

А.Ю. Жилияков

Екатеринбург 2013

Реферат

1. Жилияков Аркадий Юрьевич

Zhilyakov Arkadiy

2. Аннотация. В работе изучены механизмы зарождения топологически плотно упакованных фаз в сплавах системы Fe-Ni-Cr-Mo. Показано, что предпочтительными местами зарождения частиц ТПУ фаз являются высокоэнергетичные поверхности раздела. Но также встречаются выделения, зародившиеся непосредственно из аустенитной матрицы.

Abstract. The nucleation phenomena of topological closed-packed phases in Fe-Ni-Cr-Mo alloys were studied. It is shown that the preferred sites of nucleation particles TCP phases are high-energy interface. But there are also particles, which nucleates directly from the austenite matrix.

3. Ключевые слова. Сплавы Fe-Ni-Cr-Mo, ТПУ фазы, аустенит, зарождение

Key words. Fe-Ni-Cr-Mo alloys, TCP phases, austenite, nucleation

4. Механизмы выделения топологически плотно упакованных фаз в аустенитных сплавах системы Fe-Cr-Ni-Mo

Nucleation phenomena of topological closed-packed phases in Fe-Ni-Cr-Mo alloys

Содержание

Обозначения и сокращения	4
Введение	5
1. Основные фазы в сплавах системы Fe-Cr-Ni-Mo.	6
2. Морфология ТПУ фаз в сплавах системы Fe-Cr-Ni-Mo.....	7
3. Влияние различной обработки сплавов системы Fe-Cr-Ni-Mo на выделение вторых фаз.	10
4. Влияние ТПУ фаз на эксплуатационные свойства сплавов системы Fe-Ni-Cr-Mo.	10
Заключение	12
Список использованных источников	13

Обозначения и сокращения

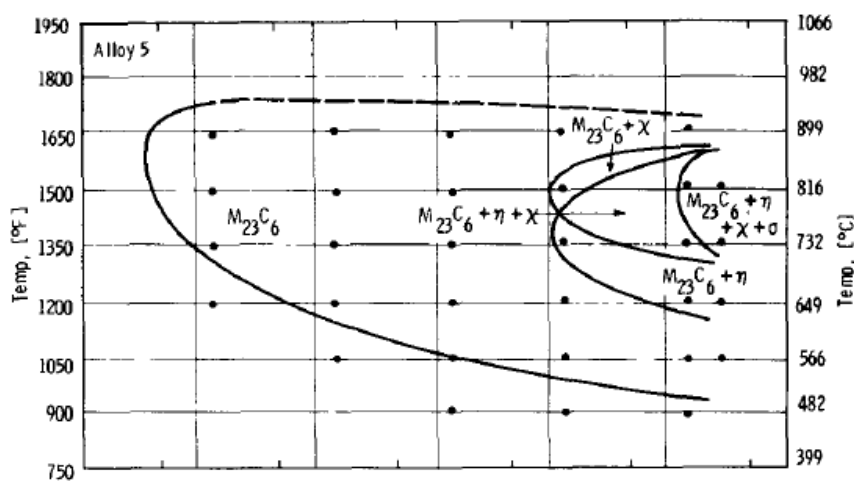
ТПУ – топологически плотно упакованная;
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
КЧ – координационное число;
ОЦК – объемно-центрированная кубическая;
ГЦК – грани-центрированная кубическая;
Тетрагон. – тетрагональная;
Тригон. – тригональная;
Гексагон. – гексагональная;

Введение

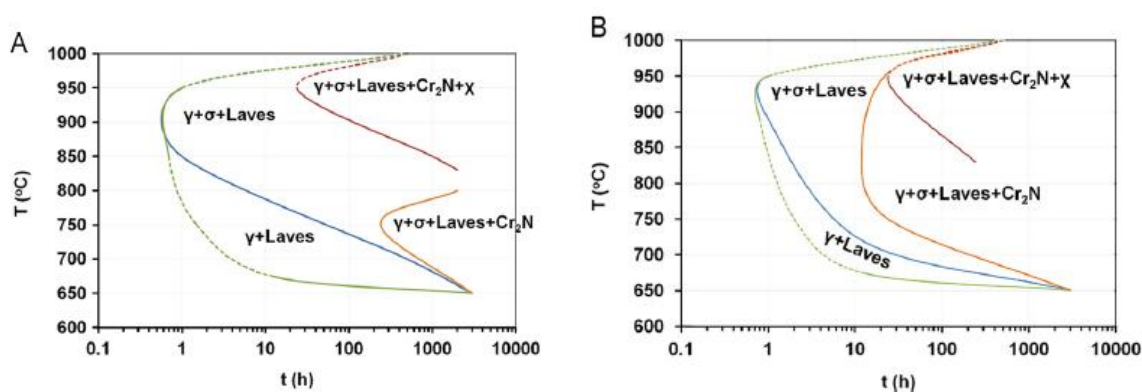
Конструкции из различных сплавов системы железо-никель-хром-молибден широко распространены для работы в агрессивных средах как при комнатной так и при повышенных температурах эксплуатации. Известно, что в процессе нагрева, выдержки при повышенной температуре, деформационном воздействии, взаимодействии с окружающей средой в этих материалах происходят процессы, изменяющие их свойства. Это в первую очередь связано с изменением фазового состава сплава и изменением его структурного состояния. В сплавах Fe-Ni-Cr-Mo ведущими процессами, влияющими на их свойства, являются выделения вторых фаз: карбидов, интерметаллидов, нитридов и т.д. Для того, чтобы управлять подобными явлениями необходимо четко понимать механизмы зарождения и последующего роста частиц вторых фаз в сплавах Fe-Ni-Cr-Mo. В настоящей работе подробно изучены различные механизмы зарождения интерметаллидных фаз в сплаве ЭК-77.

1. Основные фазы в сплавах системы Fe-Cr-Ni-Mo.

Аустенитный сплав ЭК-77 был разработан в 90-х годах для изготовления деталей и конструкций, работающих в агрессивных средах. Основу сплава составляет четверная система Fe-Cr-Ni-Mo. Известно, что в сплавах подобного химического состава при нагреве выделяется большое количество различных фаз: карбиды M_7C_3 , $M_{23}C_6$, MC, M_6C ; интерметаллиды: σ -фаза, χ -фаза, фаза Лавеса η ; нитриды TiN, Cr_2N ; реже встречаются δ -феррит, R-фаза и ε -мартенсит. На рисунке 1 представлены различные C-образные диаграммы (время-температура-выделение) выделения вторых фаз в сплавах, основанных на системе Fe-Cr-Ni-Mo. На рисунке 1а показаны как выделения карбидов так и выделение интерметаллидов, на рисунке 1б – интерметаллидные выделения и нитрид хрома.



а [2]



б [3]

Рисунок 1. C-образные диаграммы выделения вторых фаз в сплавах Fe-Cr-Ni-Mo [2,3]

Кристаллические решетки различных ТПУ фаз (фаз Франка-Каспера) описаны в работах [4...9]. ТПУ фазы образуются во многих коррозионностойких сплавах и имеют сложную кристаллическую структуру с количеством атомов на ячейку ≥ 30 в большинстве случаев. В ТПУ фазах плотно упакованные слои атомов отделены друг от друга относительно большим межатомным расстоянием. Характерная топология образуется в результате того, что слои плотноупакованных атомов смещены относительно друг друга. Франк-Касперовские фазы характеризуются наличием двух типов позиций для размещения атомов в их структуре, т.е. координационное число (КЧ) может равняться 12, а может превышать 12 и быть равным 14, 15 или 16. Если рассматривать в качестве ТПУ фазы соединение A_mB_n , то элемент А (обладающий большим атомным радиусом, меньшим количеством d-электронов и ОЦК-структурой) должен предпочтительно занимать позиции с высокими КЧ, а элемент В (меньших размеров с ГЦК-структурой) имеет тенденцию располагаться на позициях с низкими КЧ (КЧ=12). Характерной особенностью ТПУ фаз, выделяющихся в сплавах системы Fe-Cr-Ni-Mo является повышенное содержание в них ферритостабилизаторов: Cr и Mo. Основные ТПУ-фазы, выделяющиеся в сплавах системы Fe-Cr-Ni-Mo представлены в таблице 1.

Таблица 1. ТПУ-фазы, выделяющиеся в сплавах системы Fe-Cr-Ni-Mo

Фаза	Хим. формула	Структура	Темп. интервал образования, °С	Пространств. группа	Параметр решетки, нм	Лит. источник
σ	Fe-Cr-Mo	Тетрагон.	600-1000	P42/mnm	a=0.879 c=0.454	[1]
χ	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	ОЦК	700-900	I43m	0.892	[4, 5]
R	Fe-Cr-Mo	Тригон.	550-650	R3	a=1.0903 c=1.934	[6]
G	Ti ₆ Ni ₁₂ Si ₁₀	ГЦК	<500	Fm3m	1,12...1,14	[7, 8]
Фаза Лавеса (η)	Fe ₂ Mo	Гексагон.	400-950	C14	a=0,473 c=0.776	[9]

2. Морфология ТПУ фаз в сплавах системы Fe-Cr-Ni-Mo.

Морфология частиц ТПУ фаз в сплавах системы Fe-Cr-Ni-Mo, кинетика выделения и влияние на них различных факторов обсуждаются в многочисленных исследованиях.

Значительное внимание обращается на выделение ТПУ фаз из δ -феррита (на рисунке 2 представлена схема выделения σ -фазы в стали AISI 316L). Это связано с тем, что δ -феррит обогащен Cr и Mo по сравнению с

аустенитной матрицей, и он обладает объемно-центрированной кубической решеткой. Хром легко диффундирует в δ -феррите, и поэтому δ -феррит является выгодным местом для выделения ТПУ фаз. Также одним из наиболее предпочтительных мест для выделения ТПУ фаз является межфазная граница δ/γ , т.к. она обладает повышенной свободной энергией. Выделение же ТПУ фаз непосредственно из аустенитной матрицы является очень медленным по сравнению с выделением их из δ -феррита.

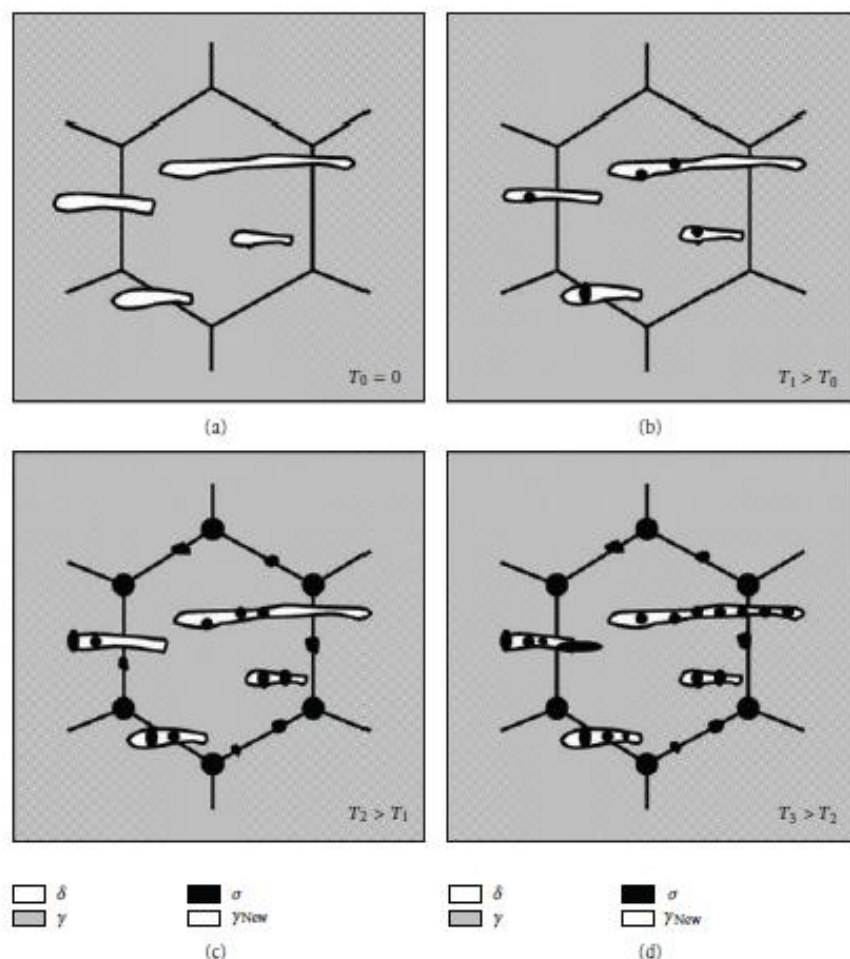


Рисунок 2. Схема выделения σ -фазы в стали AISI 316L [1]

На рисунке 3 изображена С-образная диаграмма выделения вторых фаз в сплавах системы Fe-Cr-Ni-Mo исходя из мест зарождения частиц. Большинство исследователей делают упор на гетерогенном зарождении ТПУ фаз на высокоэнергетичных поверхностях раздела: тройных стыках, границах зерен, некогерентных границах двойников, внутризеренных дислокациях, реже – когерентных границах двойников и частицах оксидов, карбидов, нитридов. На рисунке 4 показаны изображения вторых фаз в сплаве системы Fe-Cr-Ni-Mo, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).

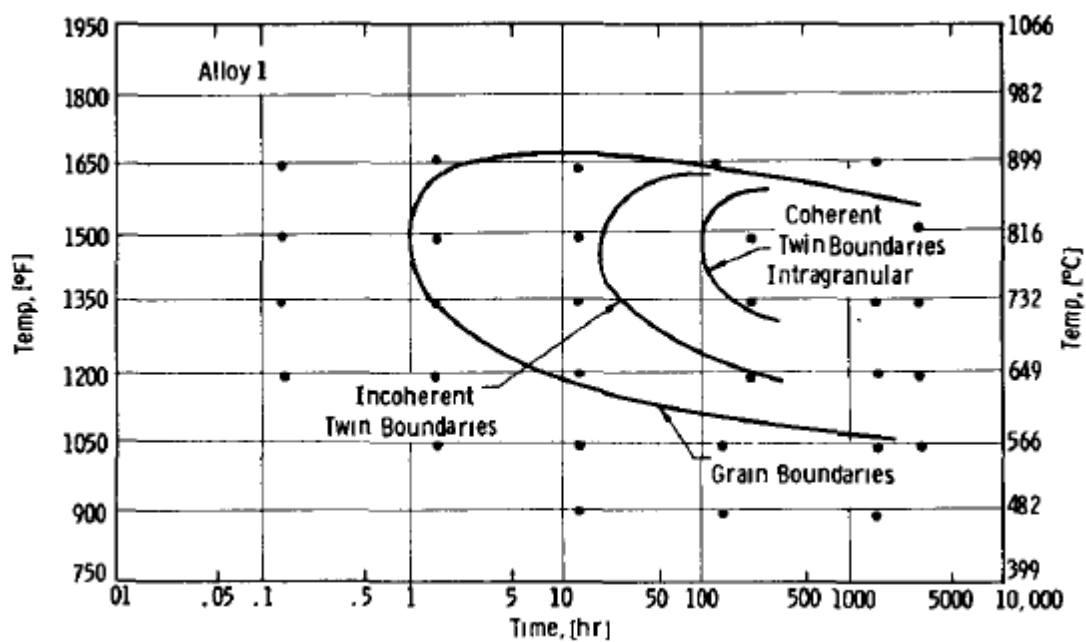
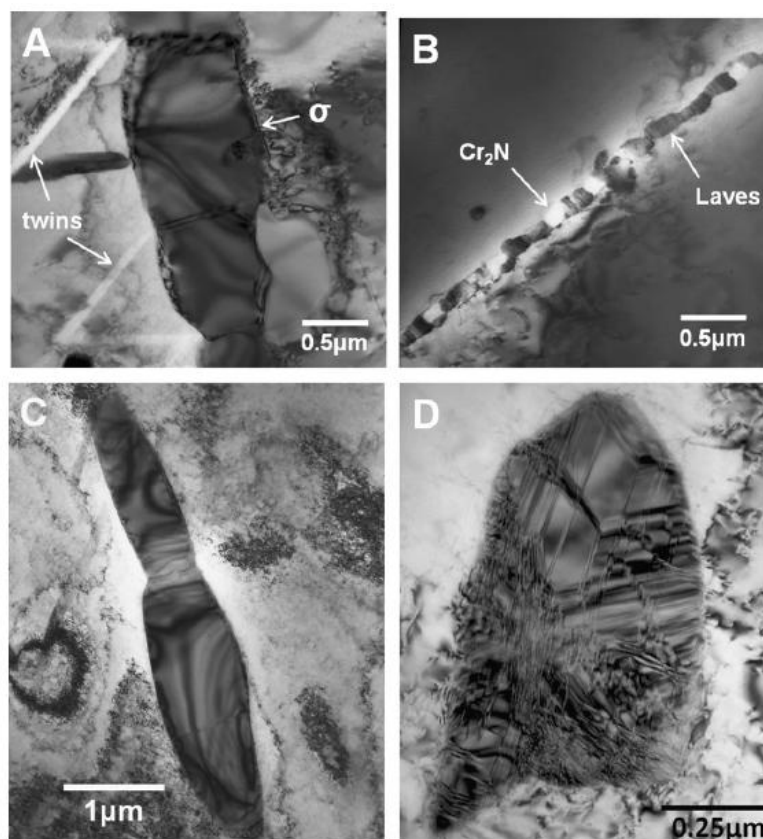


Рисунок 3. С-образная диаграмма мест зарождения вторых фаз в сплавах системы Fe-Ni-Cr-Mo [2]



А- σ -фаза (2000 ч, 750 °C), В-фаза Лавеса η и Cr_2N , С- χ -фаза, D- фаза Лавеса η .

Рисунок 4. ПЭМ изображения в сплаве системы Fe-Cr-Ni-Mo [3]

3. Влияние различной обработки сплавов системы Fe-Cr-Ni-Mo на выделение вторых фаз.

Предварительная холодная пластическая деформация ускоряет процессы образования ТПУ фаз в сплавах системы Fe-Cr-Ni-Mo при старении. Это связано с повышением дефектности структуры: возникновением двойниковых границ, увеличением плотности дислокаций, рекристаллизацией. Морфология выделений ТПУ фаз бывает различной в зависимости от места их зарождения. Обычно в тройных стыках и на межзеренных границах наблюдают глобулярные выделения [11], в то время как в теле зерна наблюдаются как глобулярные выделения так и частицы в виде стержней или пластин обычно меньшего размера. Отмечается, что стабильной является глобулярная форма выделений.

В работах по исследованию влияния термовременной обработки расплава на выделение вторых фаз в твердом состоянии [13] показано, что наряду с вышеперечисленными местами зарождения происходит выделение ТПУ σ -фазы в теле аустенитного зерна, не связанное с высокоэнергетичными поверхностями раздела (рисунок 5).

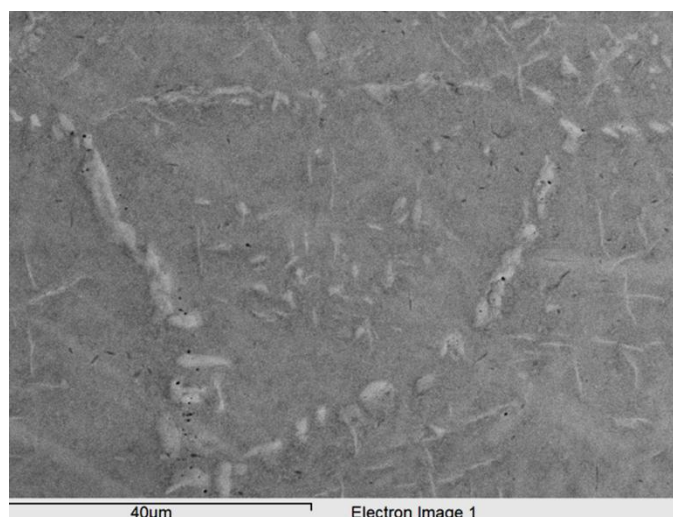


Рисунок 5. Микроструктура сплава ЭК-77, предварительно подвергнутого ТВОР, после отжига при 900 °С, 7,5 ч [13]

4. Влияние ТПУ фаз на эксплуатационные свойства сплавов системы Fe-Ni-Cr-Mo.

Общепризнано, что даже малые количества ТПУ фаз оказывают значительно вредное влияние на свойства конструкционных сплавов. Достоверно установлено [8, 12], что выделение ТПУ фаз приводит к ухудшению пластичности при ползучести, снижает вязкость и коррозионные

свойства сплавов. Существенное обеднение твердого раствора такими упрочнителями как Cr, Mo, C и N приводит к значительному уменьшению предела текучести. Таким образом, присутствие ТПУ фаз в сплавах системы Fe-Ni-Cr-Mo нежелательно. Для того, чтобы управлять структурой этих сплавов, необходимо глубоко понимать все возможные механизмы выделения ТПУ фаз в сплавах системы Fe-Ni-Cr-Mo.

Заключение

В работе рассмотрены различные механизмы зарождения частиц топологически плотно упакованных фаз. Показано, что преимущественными местами зарождения являются высокоэнергетичные поверхности раздела: тройные стыки зерен, границы зерен, некогерентные границы двойников, граница матрица/оксид и т.д. Также проанализировано влияние предварительной холодной пластической деформации. В работе отражено, что выделения ТПУ фаз отрицательно сказывается на эксплуатационных свойствах сплавов Fe-Ni-Cr-Mo, поэтому их присутствие в структуре металла нежелательно. Для того, чтобы управлять структурой этих сплавов, необходимо глубоко понимать все возможные механизмы выделения ТПУ фаз в сплавах системы Fe-Ni-Cr-Mo. Наиболее важным на данный момент представляется вопрос зарождения ТПУ фаз непосредственно из аустенитной матрицы, т.к. этот вопрос не раскрыт в существующих исследованиях.

Список использованных источников

1. Ch.-Ch. Hsieh, W. Wu. Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels // ISRN Metallurgy, Volume 2012, Article ID 732471, 16 pages
2. B. Weiss and R. Stickler. Phase Instabilities During High Temperature Exposure of 316 Austenitic Stainless Steel // Metallurgical Transactions, Volume 3, 1972, pp. 851-866
3. T. Koutsoukis et al. // Materials Science & Engineering A 561, 2013, pp. 477–485
4. J.S. Kasper // Acta Metallurgica 2 (1954) P. 456
5. A. Redjania, A. Prout, P. Donnadieu, J. P. Morniroly Morphology, crystallography and defects of the intermetallic χ -phase precipitated in a duplex ($\delta + \gamma$) stainless steel // Journal of materials science 39 (2004) P. 2371 – 2386
6. Л. В. Тарасенко, В. И. Титов Интерметаллидная R-фаза в мартенсито-стареющих сталях системы Fe-Cr-Ni-Co-Mo // Металловедение и термическая обработка металлов №8 август 2006 с. 44-48
7. J.M. Vitek G-Phase Formation in aged type 308 stainless steel // Metallurgical Transactions A 18 (1987) 154
8. M. Murayama, Y. Katayama, K. Hono Microstructural Evolution in a 17-4 PH Stainless Steel after Aging at 400oC // Metallurgical and Materials Transactions A Vol. 30A, February 1999 P. 345-353
9. M. Eumann, G. Sauthoff, M. Palm Phase equilibria in the Fe-Al-Mo system Part I: Stability of the Laves phase Fe₂Mo and isothermal section at 800oC // Intermetallics 16 (2008) P. 706-716
10. J.-M. Joubert, M. Phejar Crystal chemistry and Calphad modelling of the χ -phase // Progress in Materials Science 54 (2009) 945–980
11. А. А. Попов, А. С. Банникова, С. В. Беликов. Выделение сигма-фазы в высоколегированных аустенитных хромоникельмолибденовых сплавах. // Физика металлов и металловедение , 2009, том 108, №6, с.1-8.
12. J.-O. Nilsson, P. Kangas, T. Karlsson, and A. Wilson Mechanical Properties, Microstructural Stability and Kinetics of σ -Phase Formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N Superduplex Stainless Steel // Metallurgical and Materials Transactions A Vol. 31A, January 2000 P. 35-45
13. А. Ю. Жиликов, С.В. Беликов, О.В. Берзина. Изучение выделения вторых фаз в литом сплаве ЭК77 // Сборник материалов XXI Уральской школы металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов», 6 – 10 февраля 2012. Магнитогорск: изд-во МГТУ им. Г.И. Носова, 2012. с. 174...175